

E P • U S P C T

国際調査報告

(法 8 条、法施行規則第40、41条)
〔PCT 18条、PCT規則43、44〕

出願人又は代理人 の書類記号 P E B 2 3 6	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 0 0 / 0 9 0 9 9	国際出願日 (日.月.年) 2 1 . 1 2 . 0 0	優先日 (日.月.年) 2 2 . 1 2 . 9 9
出願人 (氏名又は名称) 株式会社荏原製作所		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT 18条) の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない (第 I 欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している (第 II 欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第 III 欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から 1 カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 3 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☒ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C18/40, H01L21/88

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C18/16-18/52, H01L21/88, H05K3/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (electroless, copper, plate, polyoxyethylene)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP, 11-256349, A (株式会社マルチ), 21. 9月. 1999 (21. 09. 99), 特許請求の範囲、第3頁第3欄第31-39行 (ファミリーなし)	10 1-9, 11-12
Y	JP, 9-316649, A (松下電器産業株式会社), 9. 12月. 1997 (09. 12. 97), 請求項3 (ファミリーなし)	1-12
Y	EP, 692554, A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD), 17. 1月. 1996 (17. 01. 96), 請求項5,	1, 3, 4-5, 8-9, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 04. 01

国際調査報告の発送日

24.04.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

北村 明弘

4R

8019

電話番号 03-3581-1101 内線 3469

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	・ 関連する 請求の範囲の番号
	請求項 8 & J P, 8-83796, A, 26. 3月. 1996 (26. 03. 96), 請求項 5, 請求項 8 & US, 5645 628, A	
Y	GB, 2285174, A (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha), 15. 12月. 1994 (15. 12. 94), 請求 項 11、図 1 & J P, 7-193214, A), 28. 7月 1 995 (28. 07. 95), 請求項 7-8, 図 1 & DE, 4 446881, A	5-9
P Y	J P, 2000-183160, A (松下電器産業株式会社), 30. 6月. 2000 (30. 06. 00), 請求項 1 (ファミリーなし)	5-9
Y	J P, 61-227176, A (日立化成工業株式会社), 9. 10月. 1986 (09. 10. 86), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	2, 7
Y	US, 4563217, A (Hitachi Ltd), 7. 1月. 1986 (07. 01. 86), 請求項 1 & J P, 60-26671, A, 9. 2月. 1985 (09. 02. 85), 特許請求の範囲	2, 7

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 6 月 28 日 (28.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/46494 A1

(51) 国際特許分類: C23C 18/40, H01L 21/3205
(21) 国際出願番号: PCT/JP00/09099
(22) 国際出願日: 2000 年 12 月 21 日 (21.12.2000)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願平 11/365464
1999 年 12 月 22 日 (22.12.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
荏原製作所 (EBARA CORPORATION) [JP/JP]; 〒144-
8510 東京都大田区羽田旭町11番1号 Tokyo (JP). 株式会
社 東芝 (KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA) [JP/JP]; 〒
210-8520 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地 Kanagawa
(JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上裕章 (INOUE,
Hiroaki) [JP/JP]; 〒194-0041 東京都町田市玉川学園
4-17-18 Tokyo (JP). 三島浩二 (MISHIMA, Koji) [JP/JP];
〒251-0016 神奈川県藤沢市弥勒寺3-22-9 Kanagawa
(JP). 中村憲二 (NAKAMURA, Kenji) [JP/JP]; 〒251-
0045 神奈川県藤沢市辻堂東海岸1-4-14 Kanagawa (JP).
奥山修一 (OKUYAMA, Shuichi) [JP/JP]; 〒224-0041 神
奈川県横浜市都筑区仲町台1-13-17 ニューロポート仲
町台寮 Kanagawa (JP). 松田哲朗 (MATSUDA, Tetsuo)
[JP/JP]; 〒370-2101 群馬県多野郡吉井町南陽台3-1-4
Gunma (JP). 金子尚史 (KANEKO, Hisashi) [JP/JP]; 〒
251-0043 神奈川県藤沢市辻堂元町3-6-14 Kanagawa
(JP).

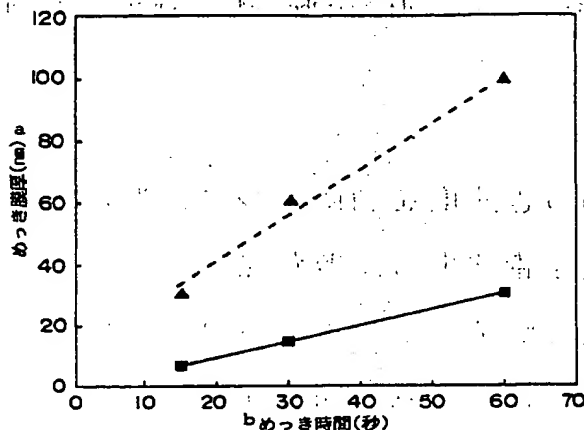
(74) 代理人: 渡邊 勇, 外 (WATANABE, Isamu et al.); 〒
160-0023 東京都新宿区西新宿7丁目5番8号 GOWA 西
新宿4階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): KR, US.

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLESS PLATING SOLUTION AND METHOD OF FORMING WIRING WITH THE SAME

(54) 発明の名称: 無電解めっき液及びこれを用いた配線形成方法



■ 本めっき液 c ▲ 従来のめっき液 d
--- 線形(従来のめっき液) — 線形(本めっき液)
a...THICKNESS OF DEPOSIT (nm)
b...PLATING TIME (SECOND)
c...PLATING SOLUTION OF THE INVENTION
d...CONVENTIONAL PLATING SOLUTION
e...BROKEN LINE (CONVENTIONAL PLATING SOLUTION)
f...SOLID LINE (PLATING SOLUTION OF THE INVENTION)

(57) Abstract: An electroless plating solution which less influences semiconductor properties while attaining a controlled plating rate and does not pose a problem concerning health control of workers; and a method of wiring formation which comprises an electroless plating step employing the

[続葉有]

WO 01/46494 A1



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

本発明は、めっき速度を制御しつつ、半導体特性への影響が少なく、かつ作業者の健康管理上も問題が無いような無電解めっき液、あるいはこれを用いた無電解めっき工程を用いた配線形成方法を提供する。この無電解銅めっき液は、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有することを特徴とする。この無電解銅めっき液は、半導体基板表面の配線溝内に設けられた銅シード層を補強する補助シード層を形成する工程と、前記補助シード層を含むシード層を給電層として電解めっきを行う工程とにより、前記半導体基板表面の配線溝内に銅を充填することに用いて好適である。

本発明は、めっき速度を制御しつつ、半導体特性への影響が少なく、かつ作業者の健康管理上も問題が無いような無電解めっき液、あるいはこれを用いた無電解めっき工程を用いた配線形成方法を提供する。この無電解銅めっき液は、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有することを特徴とする。この無電解銅めっき液は、半導体基板表面の配線溝内に設けられた銅シード層を補強する補助シード層を形成する工程と、前記補助シード層を含むシード層を給電層として電解めっきを行う工程とにより、前記半導体基板表面の配線溝内に銅を充填することに用いて好適である。

本発明は、めっき速度を制御しつつ、半導体特性への影響が少なく、かつ作業者の健康管理上も問題が無いような無電解めっき液、あるいはこれを用いた無電解めっき工程を用いた配線形成方法を提供する。この無電解銅めっき液は、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有することを特徴とする。この無電解銅めっき液は、半導体基板表面の配線溝内に設けられた銅シード層を補強する補助シード層を形成する工程と、前記補助シード層を含むシード層を給電層として電解めっきを行う工程とにより、前記半導体基板表面の配線溝内に銅を充填することに用いて好適である。

electroless plating solution. This electroless copper plating solution is characterized by containing divalent copper ions, a complexing agent, an aldehyde-acid, and an organic alkali. It is suitable for filling the grooves in a semiconductor substrate surface with copper through a step in which a subsidiary seed layer for reinforcing a copper seed layer formed in the wiring grooves is formed and a step in which electroplating is conducted using as a feeder layer the seed layers including the subsidiary seed layer.

(57) 要約:

本発明は、めっき速度を制御しつつ、半導体特性への影響が少なく、かつ作業者の健康管理上も問題が無いような無電解めっき液、あるいはこれを用いた無電解めっき工程を用いた配線形成方法を提供する。この無電解銅めっき液は、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有することを特徴とする。この無電解銅めっき液は、半導体基板表面の配線溝内に設けられた銅シード層を補強する補助シード層を形成する工程と、前記補助シード層を含むシード層を給電層として電解めっきを行う工程とにより、前記半導体基板表面の配線溝内に銅を充填することに用いて好適である。

明 細 書

無電解めっき液及びこれを用いた配線形成方法

技術分野

本発明は、無電解めっき液及びこれを用いた配線形成方法に係り、特に半導体基板に形成された配線用窪み等に銅やその合金等の配線形成用金属を充填するための無電解めっき液及びこれを用いた配線形成方法に関する。

背景技術

従来、半導体基板上に配線回路を形成するためには、基板面上にスパッタリング等を用いてAl又はAl合金の成膜を行った後、さらにレジスト等のパターンマスクを用いたケミカルドライエッチングにより膜の不要部分を除去していた。しかしながら、集積度が高くなるにつれて配線幅が細くなり、電流密度が増加して熱応力や温度上昇を生じるため、ストレスマイグレーションやエレクトロマイグレーションによって断線のおそれが生じる。

そこで、より低抵抗で信頼性の高い銅が配線材料として注目されているが、従来のAl配線のように成膜してからパターンニングし、エッチングにより配線を形成することは困難である。そこで、配線用の溝を予め形成し、化学気相成長(CVD)、スパッタやめっきなどの手法で溝の中を埋め込み、その後表面の余分な銅を化学機械研磨(CMP)等で除去して溝配線を形成するダマシン配線が試みられている。

この中でも、めっきは、他のプロセスに比べてプロセスコストが安い、純度の高い銅材料が得られる、基板へのダメージの少ない低温プロセス

が可能となるなどの特徴があり、注目されている。めっき方法としては、主に化学的プロセスで行なう無電解めっきと、電気化学的なプロセスである電解めっきとがあり、一般的に電解めっきの方が効率的であり、まためっき速度の制御も容易であるが、設備や作業がより複雑となることは避けられない。

また、基材と配線の間には、通常、TiN, TaN, WNなどの金属窒化物で構成されるバリア層を形成して銅等の拡散を防ぐ必要があり、バリア層のシート抵抗値は銅の抵抗値に比べ桁違いに大きい。従って、電解めっきの場合、バリア層上にスパッタ又はCVDで銅のシード層を形成し、これを電極として電解銅めっきを行っている。しかしながら、スパッタは微細窪みの壁への均一な成膜が困難であり、CVDは膜に不純物が含まれてしまうという問題がある。さらに、デザインルールが $0.18\mu\text{m}$ 程度からさらには $0.10\mu\text{m}$ と微細化すると、窪み内に厚さ $0.02\sim 0.05\mu\text{m}$ のシード層を形成する寸法的余裕もなくなってくる。

一方、従来の無電解めっきでは、微細窪みの側壁や底面からめっき層が等方成長するので、側壁から成長した金属が窪みの入口を覆ってしまうことにより内部にボイドが形成されやすい。さらに、無電解銅めっき液のpH調整に Na^+ , K^+ 等のアルカリ金属イオンを含む溶液（例えば、 NaOH ）を使用し、錯化剤にEDTA・4Na等を使用しているので、銅めっき膜中にアルカリ金属が取り込まれて半導体特性を劣化させるという問題も有った。

さらに、無電解めっきはめっき速度の制御が困難であり、上述したような $0.18\mu\text{m}$ 程度からさらには $0.10\mu\text{m}$ と微細化する窪み内に、厚さ $0.02\sim 0.05\mu\text{m}$ の薄膜を均一に形成するのは困難であり、めっき速度が大きすぎると不均一な充填がなされ、上述したようなボイ

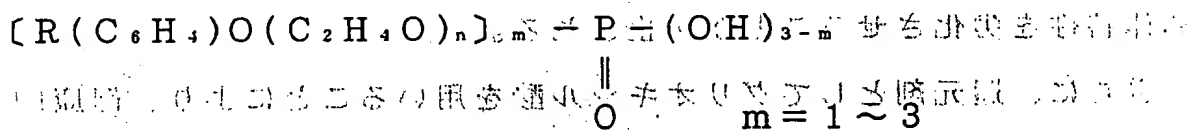
ドが形成されてしまうという不具合があった。また、めっき槽の温度管理が厳しく、

従って、めっきの工程管理が非常に難しくなる。無電解めっきはめっき液の接触時間がめっき時間であるため、めっき速度が速いとめっき装置の雑時間（例えばウエハ搬送、めっき槽からのめっき液の排液など）中にめっき液がウエハ上に残存すると、その間もめっきが進行してしまうからである。

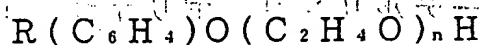
また、従来の無電解銅めっきにおいては、還元剤として HCHO （ホルムアルデヒド）を使用しており、その発癌性が作業者の健康に与える点も懸念されている。

さらに、従来の無電解めっきにおいてはめっき液の安定化、めっき速度の制御を目的に添加剤として下記に示すようなポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸及び／又はポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル（例えば RE 610 ：東邦化学工業株式会社製）等の環境ホルモンを使用しており環境汚染の問題もあった。

（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸）



（ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル）



発明の開示

この発明は、めっき速度を制御しつつ、半導体特性への影響が少なく、かつ作業者の健康管理上も問題が無いような無電解めっき液、あるいはこれを用いた無電解めっき工程を用いた配線形成方法を提供することを目的とする。

この発明は、上述の目的を達成するためになされたもので、本発明の無電解銅めっき液は、埋め込み配線構造を有する半導体装置に薄膜銅配線を形成する無電解銅めっき液において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有することを特徴とする。

また、この無電解めっき液は、さらにポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸とポリオキシエチレンアルキルエーテルの混合物（例えばR T 6 1 0：東邦化学工業株式会社製）を含み、これらの含有濃度が1～100mg/Lであることが好ましい。

また、前記錯化剤がEDTA・4H（エチレンジアミン4酢酸）であり、前記アルデヒド酸がグリオキシル酸であり、前記有機アルカリがTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）であることが好ましい。

これらにより、錯化剤としてはアルカリ金属を含まないEDTA・4H、pH調整においてもアルカリ金属を含まない有機アルカリであるTMAHを使用するため、銅めっき膜中にアルカリ金属が取り込まれて半導体特性を劣化させることが防止される。

さらに、還元剤としてグリオキシル酸を用いることにより、健康的な作業環境が維持される。

また、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸、ポリオキシエチレンアルキルエーテル及びポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸とポリオキシエチレンアルキルエーテルの混合物を含有させることで、めっき速度を従来法よりも低下させることが可能となり、めっき膜厚さの制御を容易に行うことができる。すなわち、めっき速度を下げることでめっき中の時間的マージンを取ることができ、めっきプロセス及び装置の設計に自由度が得られる。特に、この効果は薄膜を形成する場合に顕著であり、さらにこの場合のめっき速度は通常100nm/min以

下が採用されるが、 50 nm/min 以下にすることができ、良好な膜厚制御性を得ることができ、半導体基板上の銅配線形成に好適である。

さらに、本発明の無電解めっき液に添加される化合物は、いずれも環境ホルモンに該当しないものであり、生態系を乱す懸念はまったくない。

また、前記二価の銅イオン濃度が $0.01 \sim 10.0\text{ g/L}$ 、EDTA・4H濃度が $0.5 \sim 100\text{ g/L}$ 、グリオキシル酸濃度が $1 \sim 50\text{ g/L}$ であり、TMAHによって $\text{pH} = 10 \sim 14$ に調整されることが好ましい。

本発明の銅配線形成方法は、半導体装置に銅配線を形成する方法において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含む無電解銅めっき液を用いて、半導体基板表面の配線溝内に設けられた銅シード層を補強する補助シード層を形成する工程と、前記補助シード層を含むシード層を給電層として電解めっきを行う工程とにより、前記半導体基板表面の配線溝内に銅を充填することを特徴とする。

これにより、予めバリア層上に形成された銅シードを補強する補助シード層の形成を、簡単な装置や工程によってめっき速度を低く制御しつつ行うことができるので、プロセス管理が容易となる。しかも、後の電解めっきと同じウェットな工程で行うので、洗浄・乾燥等の省略、移送の簡略化等のメリットも得られる。さらに、健康面、地球環境面でも何らの心配がいない良好な作業環境を構築できる。

更なる本発明の特徴は、半導体装置に銅配線を形成する方法において、めっき速度が 50 nm/min 以下の無電解銅めっきを行うことにある。この際、無電解銅めっき液は、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含むことを特徴とする。

図面の簡単な説明

図 1 は本発明の無電解めっき液により作製されためっき膜におけるアルカリ金属の深さ方向の組成分布を測定した結果を示すグラフである。

図 2 は従来の無電解めっき液により作製されためっき膜におけるアルカリ金属の深さ方向の組成分布を測定した結果を示すグラフである。

図 3 は本発明の無電解めっき液と従来の無電解めっき液の場合のめっき速度を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

以下に、この発明の実施例を、図面を参照しつつ説明する。

本発明は、半導体装置に銅配線を形成する方法において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有する無電解銅めっき液を用いて、半導体基板表面に銅めっきを行うことを特徴とする。

本発明の実施例である無電解銅めっき液と、比較例のめっき液を用意し、シリコンウェハ上にスパッタによってバリア層 (Ta₂N₅、20 nm) 及びシード層 (銅、20 nm) を形成した基板にめっきを行った。

表 1 に示すように、本発明の無電解銅めっき液は二価の銅イオンを供給する CuSO₄・5H₂O を 5 g/L、錯化剤として EDTA・4H を 14 g/L、還元剤であるアルデヒド酸としてグリオキシル酸を 18 g/L、pH 調整用の有機アルカリとして TMAH を pH が 12.5 になるように含んでいる。さらに、本発明の無電解めっき液は、めっき速度を下げるためにポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸とポリオキシエチレンアルキルエーテルの混合物 (例えば、RT610 : 東邦化学工業株式会社製) を含んでいる。一方、従来の無電解めっき液は、錯化剤として EDTA・4Na を 14 g/L、還元剤として HCHO を 5 ml/L 含み、pH 調整用のアルカリとして NaOH を pH が 12.5 に

なるように含み、さらに α, α' -ジピリジルを含んでいる。めっき温度は両者ともに60℃である。

[表1]

(めっき液組成)

	本めっき液	従来めっき液
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g/l)	61.5	0.5
EDTA $\cdot 4\text{H}$ (g/l)	1.4	—
EDTA $\cdot 4\text{Na}$ (g/l)	—	1.4
グリオキシル酸 (g/l)	1.8	—
HCHO (3.7%) (ml/l)	—	5
TMAH (—)	pH=12.5にadj	—
NaOH (—)	—	pH=12.5にadj
添加剤 (—)	RT610を5mg/L添加	α, α' -ジピリジルを5mg/L添加

図1及び図2に、それぞれのめっき液により形成されためっき膜中におけるNa、K等のアルカリ金属の深さ方向の分布を示す。測定にはSIMS（二次イオン質量分析計）を使用した。その結果、従来のめっき液から得た膜に比べて、本発明のめっき液から得た膜中のNa、K含有量が減少していることがわかる。

表2及び図3に、本発明と従来法のめっき速度を示す。本発明のめっき速度は従来法の約4分の1であり、めっき速度30nm/minのめっきが可能である。従って、半導体基板表面の微細溝内に20nm厚さの補強シード層を形成することも容易である。即ち、本発明は、半導体装置に銅配線を形成する方法において、めっき速度が50nm/min

以下の無電解銅めっきを行うことができる。

[表 2]

(Rateの比較)

めっき時間 (秒)	本めっき液の膜厚 (nm)	従来めっき液の膜厚 (nm)
15	7.1	31.2
30	15	60.5
60	31.2	100

(注) めっき試料は、spCu20nm/TaN20nm/Siウエハー

このように、本発明の無電解用めっき液ではめっき速度を低下させることができるので、電解めっきのためのシード層をバリア層へ形成するために用いて好適であるが、もちろん、無電解めっきだけで配線を形成する場合に用いても良い。この場合にも、めっきのプロセス管理が容易になるという効果を得ることができる。

本発明の無電解銅めっき液は、アルカリ金属を含有しないpH調整剤を使用しているので、めっき膜中のアルカリ金属不純物が少ない埋め込み配線構造を有する半導体装置の薄膜銅配線を得ることが可能となった。

また、アルカリ金属を含有しないpH調整剤、錯化剤にEDTA・4H、グリオキシル酸を還元剤としたことで半導体製造工場のクリーンルーム内でのめっきが可能となった。

更に、めっき速度を下げることができたので、めっき膜厚管理が容易になり埋め込み配線構造を有する半導体装置の薄膜銅配線を得ることが可能となり、特に、電解めっき用のシード電極層を形成するのに用いて好適である。

産業上の利用の可能性

（産業上の利用）

本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

||

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

O

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

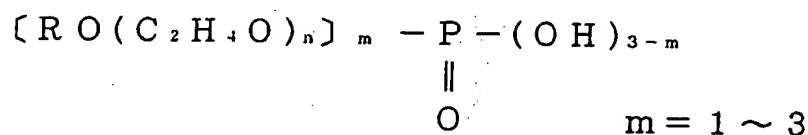
（産業上の利用）
本発明は、半導体基板表面の微細溝に銅配線を形成する等の用途に好適に利用可能である。

請求の範囲

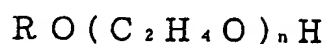
1. 埋め込み配線構造を有する半導体装置に薄膜銅配線を形成する無電解銅めっき液において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有することを特徴とする無電解銅めっき液。

2. 前記に加えて、下記構造を有するポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸及び／又はポリオキシエチレンアルキルエーテルを含み、これらの含有濃度が1～100mg/Lであることを特徴とする請求項1に記載の無電解銅めっき液。

(ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸)



(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)



3. 前記錯化剤がEDTA・4H（エチレンジアミン4酢酸）であり、前記アルデヒド酸がグリオキシル酸であり、前記有機アルカリがTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）であることを特徴とする請求項1に記載の無電解銅めっき液。

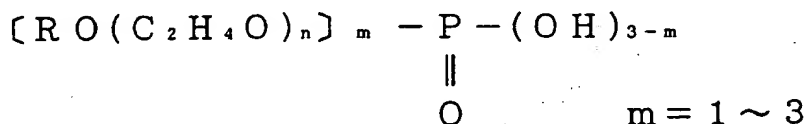
4. 前記銅イオン濃度が0.01～10.0g/L、EDTA・4H濃度が0.5～100g/L、グリオキシル酸濃度が1～50g/Lであり、TMAHによってpH=10～14に調整されたことを特徴とする請求項1に記載の無電解銅めっき液。

5. 半導体装置に銅配線を形成する方法において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有する無電解銅めっき液を用いて、半導体基板表面の配線溝内に設けられた銅シード層を補強する補助シード層を形成する工程と、前記補助シード層を含むシード層を給電層として電解めっきを行う工程とにより、前記半導体基板表面の配線溝内に銅を充填することを特徴とする銅配線形成方法。

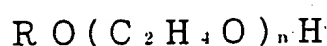
6. 前記無電解銅めっき液を用いて、めっき速度が 5.0 nm/min 以下の無電解銅めっきを行うことを特徴とする請求項 5 に記載の銅配線形成方法。

7. 前記無電解銅めっき液は、下記構造を有するポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸及び／又はポリオキシエチレンアルキルエーテルを更に含み、これらの含有濃度が $1 \sim 10.0 \text{ mg/L}$ であることを特徴とする請求項 5 に記載の銅配線形成方法。

(ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸)



(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)



8. 前記錯化剤がEDTA・4H（エチレンジアミン4酢酸）であり、前記アルデヒド酸がグリオキシル酸であり、前記有機アルカリがTMAH（水酸化テトラメチルアンモニウム）であることを特徴とする請求項5に記載の銅配線形成方法。

9. 前記銅イオン濃度が0.01～10.0 g/L、EDTA・4H濃度が0.5～100 g/L、グリオキシル酸濃度が1～50 g/Lであり、TMAHによってpH=10～14に調整されたことを特徴とする請求項5に記載の銅配線形成方法。

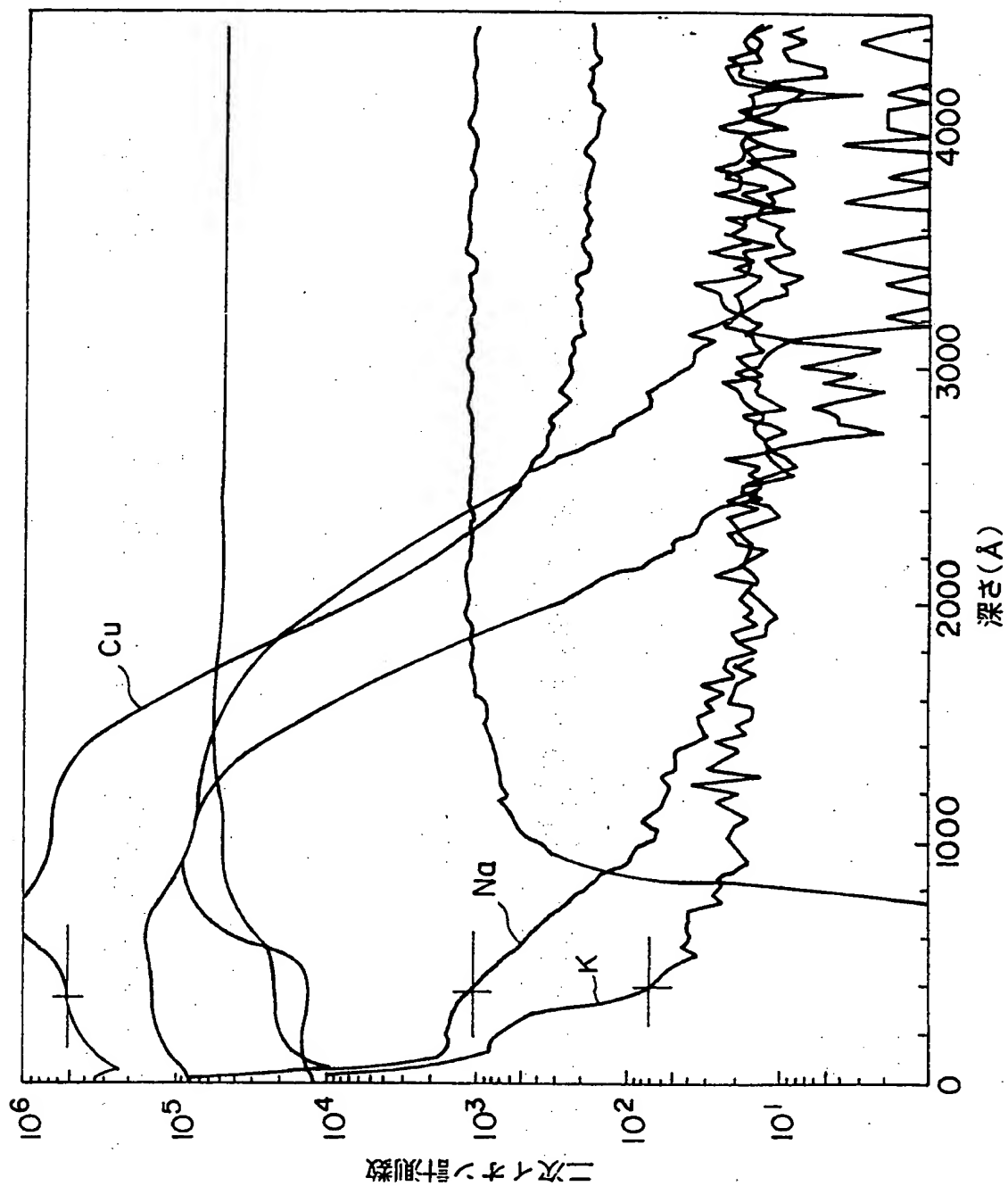
10. 半導体装置に銅配線を形成する方法において、めっき速度が50 nm/min以下の無電解銅めっきを行うことを特徴とする銅配線形成方法。

11. 半導体装置に銅配線を形成する方法において、二価の銅イオンと、錯化剤と、アルデヒド酸と、有機アルカリとを含有する無電解銅めっき液を用いて、半導体基板表面に銅めっきを行うことを特徴とする銅配線形成方法。

12. めっき速度が50 nm/min以下の無電解銅めっきを行うことを特徴とする請求項11に記載の銅配線形成方法。

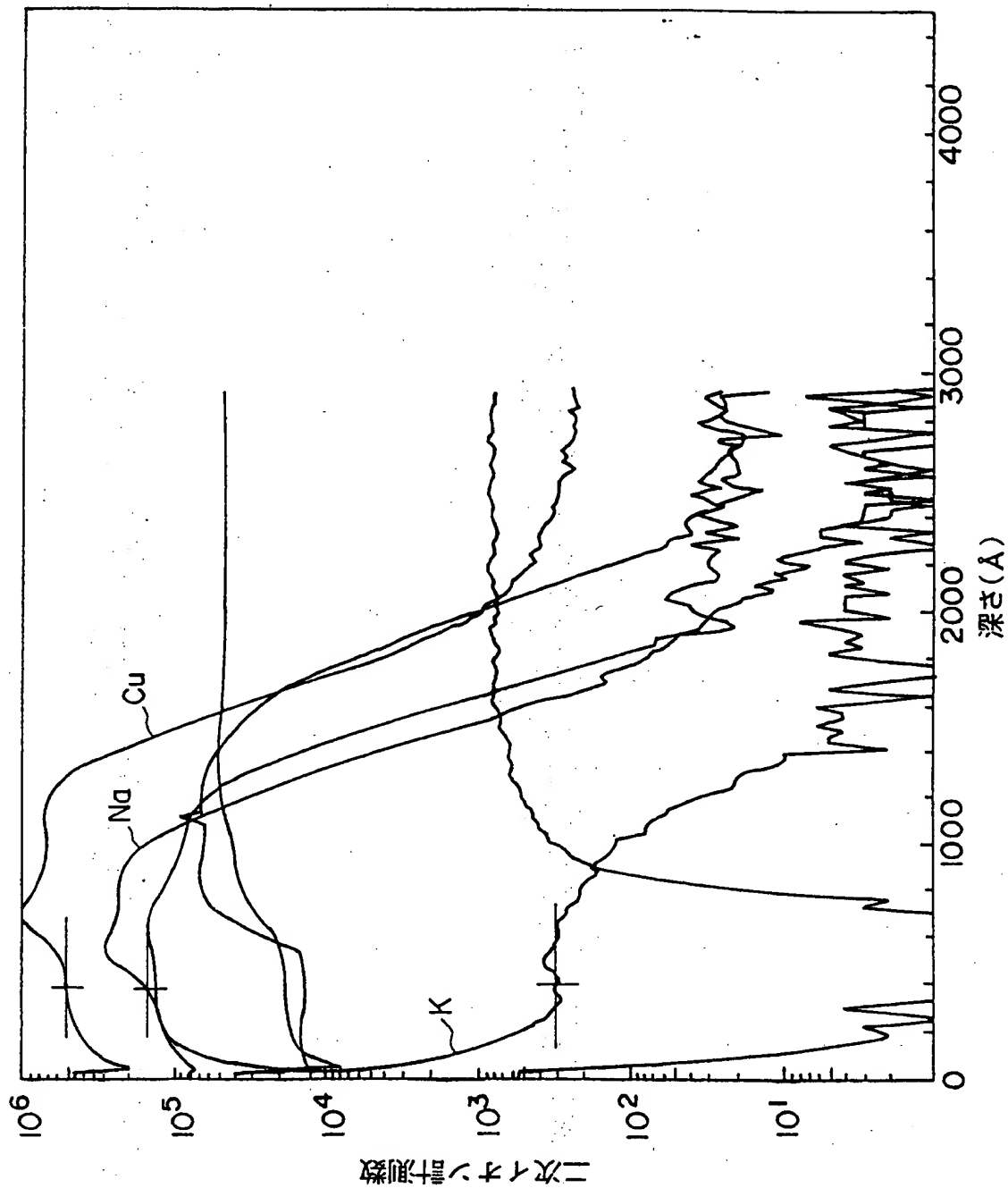
1/3

FIG. 1



2/3

FIG. 2



3/3

FIG. 3

